

La filière latex naturel concentré : de la cellule laticifère au gant du chirurgien

Jacob J.L., Prévôt J.C., Sainte Beuve J., Bonfils F., de Livonnière H.

CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1, France

Pour certaines fabrications de l'industrie moderne, le caoutchouc naturel est un matériau encore incontournable (de Livonnière, 1993). Pour les pneumatiques de poids lourds, mais aussi pour des produits à usage médical tels que les gants d'examen et de chirurgien, ses propriétés technologiques exceptionnelles expliquent son utilisation plutôt que celle des polymères de synthèse.

Si la fabrication des pneumatiques utilise du caoutchouc préalablement séché lors de sa préparation, celle des gants se fait par trempé dans du latex naturel (liquide) obtenu par centrifugation. Même si beaucoup d'autres plantes comme *Taraxacum k.*, *Landolphia o.*, *Parthenium a.*, etc. synthétisent du poly (*cis*-1,4-isoprène), le caoutchouc naturel provient aujourd'hui uniquement de l'exploitation de l'*Hevea brasiliensis*. Cet arbre, de la famille des Euphorbiacées, a été exploité de manière sylvestre jusqu'à la fin du XIX^e siècle en Amazonie, période à partir de laquelle des plantations ont été créées, essentiellement en Asie, où quelques graines avaient été introduites par les Anglais (Serier, 1993).

Avec 5,4 millions de t/an, la production totale de caoutchouc naturel atteint 38 % du marché mondial des élastomères. La majeure partie (91 %) provient d'Asie tropicale. Consommation et production sont en équilibre. Huit pour cent de cette production sont commercialisés sous forme de latex centrifugé employé pour la fabrication d'objets par trempé : gants, cathéters, ballons, préservatifs, fils, etc. (Daviron, 1994).

Le latex d'*Hevea brasiliensis* : un cytoplasme cellulaire

L'*Hevea brasiliensis* élabore son latex dans le tissu laticifère localisé dans le phloème de toute la plante et, notamment, dans le phloème secondaire du tronc (écorce tendre) (Jacob *et al.*, 1995). Ce système cellulaire a été minutieusement étudié et décrit (d'Auzac *et al.*, 1989). Le cambium, zone de croissance en épaisseur de l'arbre, différencie d'une façon rythmique une couche monocellulaire qui, très vite, se transforme en un manchon ou manteau laticifère. Au sein de l'écorce tendre se trouve donc une superposition de manteaux laticifères. Ils sont séparés les uns des autres par des cellules parenchymateuses au sein desquelles se situe, en parallèle, le système de circulation de la sève élaborée : les tubes criblés. Ces derniers sont impliqués dans l'alimentation en assimilats photosynthétiques de tous les tissus. Orientés transversalement, les rayons vasculaires sont constitués de cellules allongées qui passent entre les laticifères et au travers du cambium pour mettre en relation, par voie apoplastique, les vaisseaux du bois transportant la sève brute, et les cellules de l'écorce qui peuvent, de ce fait, être alimentées en eau et en éléments minéraux (figure 1).

Dès leur différenciation, les parois de cellules voisines d'un même manteau laticifère vont se lyser. Ce mécanisme d'anastomose va rapidement constituer un système para-circulatoire où l'ensemble des cellules d'un même manteau représentent un véritable syncytium⁽¹⁾. Il faut souligner qu'il n'y a aucune relation de ce type avec les tissus voisins ou entre deux manteaux laticifères successifs.

L'examen cytologique des laticifères montre qu'ils contiennent tous les organites d'une cellule : noyaux, mitochondries, dictyosomes, corps de Golgi, réticulum endoplasmique, système ribosomique, et plus spécifiquement des chromoplastes (les particules de Frey-Wyssling), une organisation vacuolysomale (les lutoïdes) et d'innombrables particules de caoutchouc.

Les particules de Frey-Wyssling sont capables de synthétiser des caroténoïdes ; elles peuvent participer à la coagulation du latex qui stoppe la saignée, cependant, leur rôle physiologique est encore mal connu.

Les lutoïdes ont donné lieu à de nombreuses études. Leurs fonctions dans l'homéostasie des laticifères, ainsi que dans la coagulation du latex ont été clairement montrées (Chrestin, 1985). Ils ont une importance majeure dans le fonctionnement du tissu laticifère dont ils sont un compartiment essentiel (20 à 30 % en volume du latex).

Les particules de caoutchouc, enfin, représentent en moyenne 40 % du poids frais et plus de 90 % du poids sec du latex. De 50 Å à 3 µm (0,1-0,2 µm en moyenne), elles sont constituées d'une membrane très complexe, de nature phospho-lipo-glycoprotéique, qui entoure les longues chaînes de poly (*cis*-1,4-isoprène) dont le poids moléculaire moyen peut dépasser 1 500 kilodaltons (kDa) et dont la structure stéréochimique est extrêmement régulière (plus de 99 % de forme *cis*). La charge électro-négative de cette membrane explique la stabilité de la suspension colloïdale qu'est le latex d'*Hevea brasiliensis*. Elle est aussi une protection contre les mécanismes d'oxydation susceptibles de dégrader les chaînes de polymères en scindant leurs doubles liaisons. Régularité structurale,

Conférence faite lors des XXII^e journées d'enseignement post-universitaire d'allergologie et d'immunologie clinique, Marseille, 15-18 juin 1995.

(1) Syncytium : cellule comportant de nombreux noyaux.

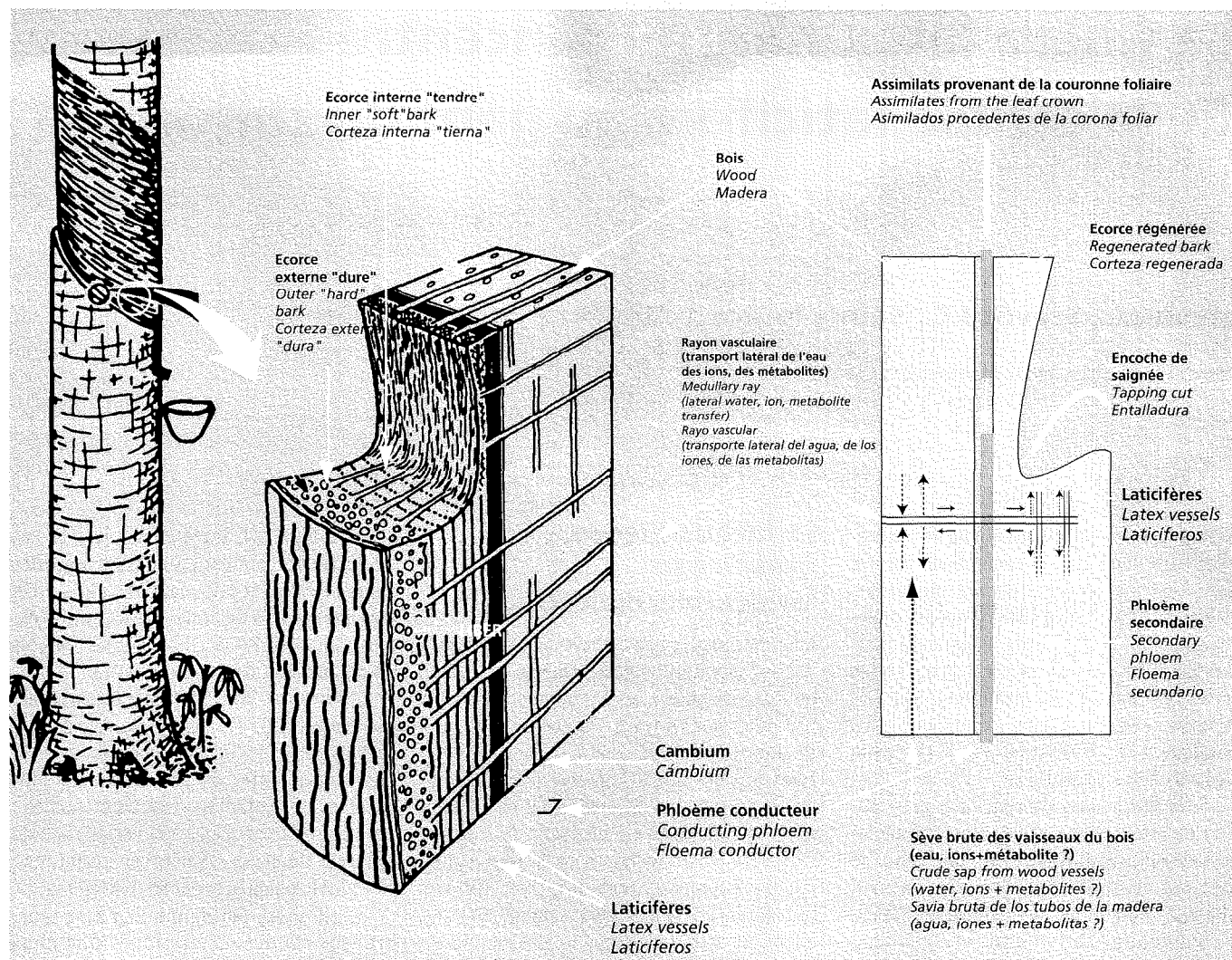


Figure 1. Localisation du système laticifère dans l'écorce de l'*Hevea brasiliensis*. / Position of the laticiferous system in the bark of *Hevea brasiliensis*. / Localización del sistema laticífero en la corteza del *Hevea brasiliensis*.

(Figure extraite du livre «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» de P. Compagnon et collaborateurs, édition Maisonneuve et Larose, Paris, 1986. / Figure taken from the book «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» by P. Compagnon and colleagues, published by Maisonneuve et Larose, Paris, 1986. / Figura extraída del libro «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» de P. Compagnon y colaboradores, edición Maisonneuve et Larose, Paris, 1986).

■ Encadré 1

La régénération du latex *in situ* implique l'alimentation des laticifères en assimilats produits par la photosynthèse, essentiellement du saccharose. L'influx intracellulaire du saccharose est un phénomène de transfert actif, nécessitant de l'énergie biochimique au niveau de la membrane des laticifères : le plasmalemme. Le saccharose est la molécule principale du métabolisme. Elle participe à la construction du squelette carboné du *cis*-polyisoprène, elle est à l'origine de la production d'énergie biochimique et du pouvoir réducteur nécessaires aux synthèses et à celle du caoutchouc, en particulier. Au sein des laticifères, dans un premier temps, le saccharose est catabolisé par la glycolyse pour donner de l'ATP (adénosine triphosphate) source d'énergie, du NAD(P)H (nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate) réduit) oxydoréducteur physiologique et des molécules d'acétate à deux carbones, initiatrices de la synthèse isoprénique. Cette synthèse aboutit, en utilisant l'ATP et le NAD(P)H, à l'élaboration du maillon de base du *cis*-polyisoprène, le pyrophosphate d'isopentényle (IPP). Un complexe enzymatique (*rubber transferase* et *rubber elongating factor*), localisé sur la membrane des particules de caoutchouc, enchaîne ces maillons les uns aux autres construisant ainsi les chaînes polymériques dont chacune peut être composée de 800 à 20 000 unités successives et qui remplissent l'intérieur de la particule.

longueur moléculaire très élevée, résistance à la dégradation sont autant de raisons qui donnent au caoutchouc naturel ses caractéristiques technologiques exceptionnelles (Na-Ranong *et al.*, 1995).

La saignée de l'*Hevea brasiliensis* : l'écoulement et la régénération du latex

Il existe au sein du phloème une pression de turgescence élevée de 10 à 15 bars (Buttery et Boatman, 1966). Lors de la saignée, lorsque l'écorce est sectionnée, les systèmes para-circulatoires que sont les laticifères vont expulser leur contenu : le latex. Ce dernier est donc assimilable à un cytoplasme *stricto sensu*. Toutefois, les

noyaux et les mitochondries, du fait de leur localisation pariétale, resteront *in situ* et ne se trouveront pas dans le latex récolté (Dickenson, 1964). Ce phénomène est d'une grande importance physiologique car il permet la régénération du matériel cellulaire perdu à la suite d'une saignée, avant la saignée suivante (encadré 1).

L'écoulement, dont les caractéristiques (facilité, durée...) sont directement impliquées dans la production du latex, s'arrête lorsque les extrémités coupées des laticifères sont colmatées par la coagulation du latex. Celle-ci résulte de la floculation des particules de caoutchouc. Ce phénomène est essentiellement dû aux facteurs de coagulation, localisés dans les lutoïdes qui sont libérés lors de la dégradation de ces organites. En effet, durant l'écoulement, les lutoïdes, particules fragiles, sont soumis à de très fortes contraintes mécaniques et osmotiques qui vont tendre à les rompre. Or le sérum lutoïdique contient des cations en concentrations élevées comme le Mg^{++} ; des protéines chargées positivement qui vont neutraliser les charges électro-négatives des membranes des particules de caoutchouc. Il contient aussi des hydrolases diverses, mais également de l'hévéine, protéine assimilable à une lectine qui joue un rôle majeur dans le mécanisme d'agglutination (Gidrol *et al.*, 1994).

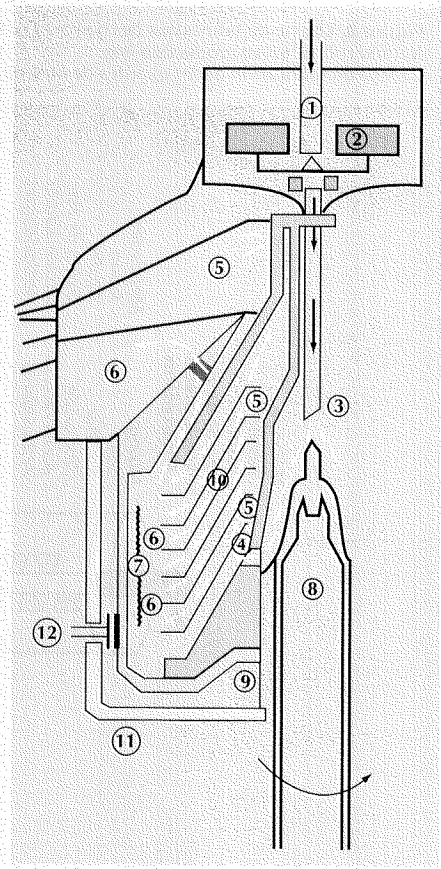
La production de latex centrifugé

Le latex récolté peut être transformé en caoutchouc sec commercial après coagulation naturelle (en champ) ou à l'acide, suivie d'un lavage, d'un séchage et du compactage sous forme de feuilles ou de blocs de granulés. Tout en restant liquide, ce latex peut aussi être concentré, en vue de la fabrication de produits manufacturés par trempé comme les gants et notamment les gants de chirurgien. La concentration qui consiste à enlever une partie de la phase aqueuse peut se faire par électro-décantation, évaporation, crémage, mais on utilise surtout la centrifugation. L'extrait sec du latex des champs, de l'ordre de 35 à 45 % du poids frais, est porté à 60 %. Pour éviter la coagulation évoquée précédemment, le planteur prend la précaution, sur la plantation même, d'ajouter de l'ammoniaque à raison de 1,5 % en poids d'une solution à 7-8 %, directement dans la tasse de récolte, juste avant la saignée. Cette dose est contrôlée, puis ajustée si nécessaire au moment de la collecte dans les citernes, afin de maintenir la stabilité colloïdale et

Figure 2. Principe d'une centrifugeuse à latex. / *Principle of a latex centrifuge.* / *Principio de una centrifugadora de látex.*

- 1 : arrivée du latex / latex inlet / llegada del látex
- 2 : régulateur d'arrivée / inlet valve / regulador de llegada
- 3 : distribution du latex / latex distributor / distribución del látex
- 4 : débouché du latex en zone neutre / latex release into neutral zone / salida del látex en zona neutra
- 5 : écoulement de la crème / cream flow / flujo de la crema
- 6 : écoulement du sérum / serum flow / flujo del suero
- 7 : dépôt de boues de centrifugation / centrifuge sludge deposition / depósito de los lodos de centrifugación
- 8 : axe de rotation / rotation shaft / eje de rotación
- 9 : corps du bol / bowl body / cuerpo del tazón
- 10 : batterie de séparateurs / set of separators / batería de separadores
- 11 : carter / casing / carter
- 12 : frein / brake / freno

(Figure extraite du livre «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» de P. Compagnon et collaborateurs, édition Maisonneuve et Larose, Paris, 1986. / *Figure taken from the book «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» by P. Compagnon and colleagues, published by Maisonneuve et Larose, Paris, 1986. / Figura extraída del libro «Le caoutchouc naturel, biologie-culture-production» de P. Compagnon y colaboradores, edición Maisonneuve et Larose, Paris, 1986).*



d'éviter impérativement toute prise en masse du latex. Transporté rapidement à l'usine, le latex y est de nouveau contrôlé (pH, teneur en ammoniacque), homogénéisé dans de grandes cuves, puis laissé décanter 5 h ; les éléments lourds et notamment certains sels insolubles à pH alcalins se déposent au fond des bacs.

La concentration par centrifugation utilise la différence de densité entre les particules de caoutchouc ($d : 0,91$) de la solution aqueuse et des autres organites ($d : \geq 1,02$). Les centrifugeuses atteignent une accélération de 2 000 à 3 000 g (1 000 tours min^{-1}). Elles utilisent des bols disposés vers le bas à partir du centre afin de faciliter l'écoulement du latex. Le sérum remonte le long de la paroi extérieure pour s'échapper par un orifice prévu à cet effet dans le couvercle. Le latex frais est amené vers le bas de l'appareil par un axe creux ; il s'élève par des trous percés dans les bols (figure 2). La production d'une centrifugeuse est de l'ordre de 5 t par jour lorsque les équipes travaillent 24 h sur 24 (3 x 8 h). Le latex concentré à 60 % est récupéré au centre des bols et la fraction diluée, appelée *skim*, à leur circonférence. Le *skim* représente environ 50 % du volume du latex introduit et contient encore 5 à 10 % de caoutchouc. Le traitement de ce *skim* pour récupérer le caoutchouc, et surtout éliminer cette frac-

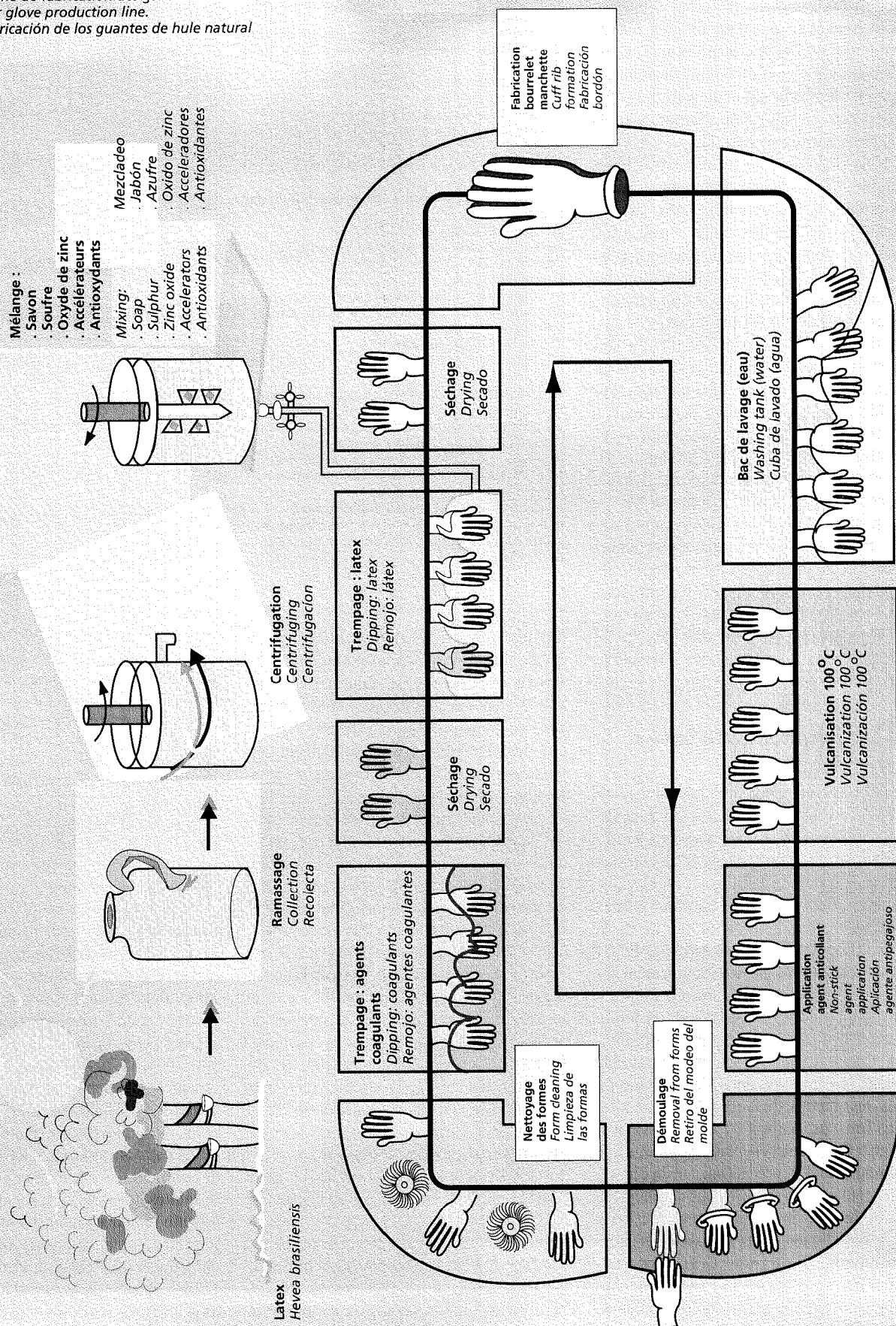
Encadré 2

La vulcanisation est la réticulation des chaînes des polymères entre elles à l'aide d'agents permettant l'édification de ponts chimiques, de type carbone-soufre-carbone par exemple. Elle confère au caoutchouc toutes ses caractéristiques technologiques (élasticité, résistances diverses...).

tion polluante pour l'environnement, est une opération coûteuse.

A ce latex centrifugé (LC) sont apportés des additifs stabilisants comme de l'ammoniaque ou un mélange de disulfure de tétraméthyle thiurame/oxyde de zinc (DTMT/ZnO). Deux types de latex centrifugés sont produits, dont les caractéristiques sont spécifiées par la norme internationale ISO 2004. Le premier est un LC à faible teneur en ammoniacque (type LA-TZ), dans ce cas le DTMT/ZnO est ajusté à 0,025 % en poids et du laurate d'ammonium est ajouté à une concentration de 0,04 % à 0,05 %. Le second, utilisé uniquement dans des enceintes de fabrication fermées, est un LC à haute teneur en ammoniacque (type HA) ; il en contient, au minimum, 0,60 %. Le latex centrifugé est stocké en grandes citernes (50 à 150 m^3). La maturation qu'il y subit augmente sa stabilité mécanique. A cet égard il faut compter quatre à cinq

Figure 3. Chaîne de fabrication des gants en caoutchouc naturel.
 Natural rubber glove production line.
 Cadena de fabricación de los guantes de hule natural



semaines de stockage pour qu'il puisse être utilisé sans problème.

La fabrication des gants

Avant d'être utilisé comme bain de trempé, un certain nombre de produits antioxydants et accélérateurs de vulcanisation sont ajoutés au latex centrifugé.

Bien que chaque industriel ait son procédé de fabrication, et ses tours de mains, la succession des opérations reste la même.

Les formes de porcelaine des gants sont supportées par une chaîne en continu. La première étape consiste en un nettoyage de ces formes par des brossages rotatifs automatiques afin d'éliminer les derniers débris provenant du cycle précédent (figure 3).

Dans une deuxième étape, les formes sont d'abord plongées dans une émulsion d'amidon de maïs (dont la couche déposée facilitera l'enlèvement des gants de leur support), puis dans des émulsions de produits qui coaguleront le latex à leur contact.

La troisième étape correspond à un passage, de une à trois minutes, des formes à l'étuve, afin de sécher les produits appliqués précédemment.

Les formes ainsi apprêtées plongent ensuite dans le bain de latex centrifugé afin qu'un film d'épaisseur uniforme s'y dépose. L'opération est répétée jusqu'à obtenir l'épaisseur finale désirée (0,1 mm par trempé).

Un passage à l'étuve à température moyenne permet, grâce au coagulant appliqué sur les formes, de solidifier le latex.

A l'aide de billes et de petites brosses rotatives, l'étape suivante forme les poignets et enroule les bords.

Les formes passent ensuite dans un bain d'eau chaude pour enlever les sels et les autres additifs en excès.

Vient ensuite la vulcanisation réalisée lors d'un passage d'une vingtaine de minutes à l'étuve à 100 °C.

De l'amidon est ensuite appliqué sur les gants vulcanisés pour permettre à l'utilisateur de les ôter facilement.

Succède ensuite l'étape de démoulage des gants.

L'étanchéité est contrôlée lors de l'étape suivante par gonflage.

Le pliage suit ; il se fait avec le pouce mis à l'extérieur.

La mise en portefeuille s'effectue à la machine.

La dernière étape correspond à la mise en pochette.

Conclusions

L'industrie des gants médicaux a pris une très grande importance notamment depuis l'apparition du Sida⁽²⁾. Huit milliards et demi de paires de gants d'examen et 258 millions de paires de gants de chirurgien se sont vendus en 1993. Le latex naturel a été utilisé dans 84 % de la fabrication des premiers et 99 % de celle des seconds (White, 1994). Toutefois, le latex d'hévéa est susceptible d'engendrer des réactions allergiques de type I. En effet, toutes les fractions qui le constituent contiennent des protéines, même l'enveloppe membranaire des particules de caoutchouc, et chacune de ces fractions a une potentialité allergène (Muguerza *et al.*, 1995). Cependant, une double centrifugation conduit à réduire cette teneur en protéines, et d'autres solutions (déprotéinisation enzymatique, chloration...) sont envisagées pour diminuer l'importance de ce problème. Il n'en reste pas moins que les qualités du caoutchouc naturel lui donnent, dans le cas des gants de chirurgien, un avantage qui le place toujours loin devant les caoutchoucs de synthèse à base de chlorure de vinyle ou de nitrile (Morris, 1995). Ces derniers ont également des inconvénients et n'ont pas les qualités du caoutchouc naturel. Les propriétés de confort (qualité de contact inégalable entre la main et l'outil opératoire) dues à son module d'élasticité très élevé et à sa structure particulière et moléculaire, sa résistance au déchirement et aux agents de vieillissement, sa grande imperméabilité, sont autant de propriétés qui en font un matériau toujours indispensable dans ce domaine de fabrication spécifique, mais aussi dans bien d'autres domaines. ■

Bibliographie / References / Bibliografía

- D'AUZAC J., JACOB J.L., CHRESTIN H., 1989. Physiology of rubber tree latex. Boca Raton, Etats-Unis, CRC Press, 470 p.
- BUTTERY B.R., BOATMAN S.G., 1966. Manometric measurement of turgor pressures in laticiferous phloem tissues. J. Exp. Bot. 17 : 283-296.
- CHRESTIN H., 1985. Le compartiment vacuo-lysosomal (les lutoïdes) du latex d'*Hevea brasiliensis*. Son rôle dans le maintien de l'homéostasie et dans les processus de sénescence des cellules laticifères. Thèse de doctorat d'Etat, université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier II, 575 p.
- DAVIRON B., 1994. Le caoutchouc naturel dans le monde : un marché en mutation. Plant. Rech. Dév. 1 (2) : 39-44.
- DICKENSON P.B., 1964. Electron microscopical studies of latex vessel system of *Hevea brasiliensis*. J. Rubber Res. Inst. Malays. 21 (4) : 543-559.
- GIDROL X., CHRESTIN H., TAN H.L., KUSH A., 1994. Hevein, a lectin like protein from *Hevea brasiliensis* (rubber tree) is involved in the coagulation of latex. J. Biol. Chem. 269 : 9278-9283.
- JACOB J.L., D'AUZAC J., PRÉVOT J.C., SERIER J.B., 1995. Une usine à caoutchouc naturel. Recherche 276 : 538-545.
- LIVONNIÈRE H. de, 1993. Caoutchouc naturel : problèmes et solutions. Rev. Gén. Caoutch. Plast. 723 : 76-79.
- MORRIS M. D., 1995. A comparison of natural rubber with synthetic alternatives. In : Latex protein allergy : the latest position, Paris, 11 janv. 1995. Paris, France, Rubber Consultants et Crain Communications, p. 61-66.
- MUGUERZA J., CAPO C., PORRI F., JACOB J.L., VERVOËT D., MEGE J.L., 1995. Latex allergy : allergen identification in *Hevea brasiliensis* by immunoblotting. J. Allergy Clin. Immunol. 95 (1 part 2) : 212.
- NA-RANONG N., LIVONNIÈRE H. de, JACOB J.L., 1995. Caoutchouc naturel : le PRI en question. Plant. Rech. Dév. 2 (2) : 44-54.
- SERIER J.B., 1993. Histoire du caoutchouc. Paris, France, Desjonquères, 273 p.
- WHITE L., 1994. Allergy challenges latex markets. Eur. Rubber J. : 20-24.

(2) Sida : Syndrome immuno-déficitaire acquis.

The concentrated natural latex sector: from latex vessel to surgical glove

Jacob J.L., Prévôt J.C., Sainte Beuve J., Bonfils F., de Livonnière H.

CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1, France

Natural rubber is still an irreplaceable ingredient in certain modern industrial products (de Livonnière, 1993). For truck tyres, but also for medical products such as examination and surgical gloves, its exceptional technological properties mean that it is used in preference to synthetic polymers.

Whilst tyre manufacturing uses pre-dried rubber, gloves are made by dipping in natural latex (liquid) obtained by centrifuging. Even if numerous other plants, such as *Taraxacum k.*, *Landolphia o.*, *Parthenium a.*, etc. synthesize poly (*cis*-1,4-isoprene), natural rubber is currently only produced from *Hevea brasiliensis*. This species, from the Euphorbiaceae family, was tapped in the wild until the end of the 19th century in Amazonia, when the first estates were set up, primarily in Asia, where a few seeds had been introduced by the English (Serier, 1993).

With 5.4 million t/year, total natural rubber production accounts for 38% of the elastomers market. The major share (91%) is produced in tropical Asia. There are enough supplies to meet demand; eight percent of production is marketed as centrifuged latex, which is used to produce dipped goods: gloves, catheters, balloons, condoms, threads, etc. (Daviron, 1994).

Hevea brasiliensis latex: a cellular cytoplasm

Hevea brasiliensis produces latex in the laticiferous tissues in the phloem throughout the plant, particularly in the secondary phloem of the trunk (soft bark) (Jacob *et al.*, 1995). This cellular system has been studied and described in minute detail (d'Auzac *et al.*, 1989). The cambium, where girth expansion takes place, rhythmically produces a single-cell layer that is rapidly transformed into a latex vessel ring. The soft bark therefore comprises a series of latex vessel rings, separated by parenchymatous cells, which contain the elaborated sap circulation system: the sieve tubes. The sieve tubes supply all the tissues with photosynthetic assimilates. There are also transverse medullary rays comprising

elongated cells running between the latex vessels and through the cambium, hence connecting, by apoplasty, the crude sap vessels and the bark cells, which are thus supplied with water and nutrients (figure 1).

Immediately after differentiation, anastomosis occurs between neighbouring cells in the same latex vessel ring, resulting in a paracirculatory system in which the cells in a given ring make up a veritable syncytium⁽¹⁾. It is important to point out that there is no such relationship with neighbouring tissues or between two adjacent latex vessel rings.

A cytological examination of latex vessels shows that they contain all the typical cell elements: nuclei, mitochondria, Golgi bodies, endoplasmic reticulum, ribosomes, and more specifically chromoplasts (Frey-Wyssling particles), a vacuolar system (lutoids) and countless rubber particles.

Frey-Wyssling particles are capable of synthesizing carotenoids; they can take part in latex coagulation, which halts tapping, but their physiological role is not yet known in detail.

Lutoids have been studied in depth. Their role in latex vessel homeostasis and latex coagulation has been clearly demonstrated (Chrestin, 1985). They are of major importance for laticiferous tissue functioning, of which they are an essential compartment (20 to 30% of total latex volume).

Lastly, rubber particles represent an average of 40% of latex fresh weight and over 90% of its dry weight. The particles measure from 50 Å to 3 µm (0.1-0.2 µm on

average), and are made up of a very complex phospho-lipo-glyco-protein type membrane, surrounding long *cis*-1,4-polyisoprene chains whose mean molecular weight can exceed 1,500 kilodaltons (kDa) and whose stereochemical structure is extremely regular (over 99% *cis* forms). The electronegative charge of this membrane explains the stability of *Hevea brasiliensis* latex, a colloidal suspension. It also ensures protection against oxidation mechanisms that could break down the polymer chains by splitting their double bonds. The structural regularity, very long molecular chains and resistance to deterioration of natural rubber all help to give it its exceptional technological characteristics (Na-Ranong *et al.*, 1995).

Hevea brasiliensis tapping: latex flow and regeneration

There is high turgor pressure within the phloem, from 10 to 15 bar (Buttery and Boatman, 1966), and when the bark is cut during tapping, the latex vessel paracirculatory system expels its contents: latex, which can be likened to cytoplasm. However, due to their parietal location, the nuclei and the mitochondria are retained *in situ* and are therefore not found in the latex collected (Dickenson, 1964). This phenomenon is of major physiological importance, as it enables the regeneration of the cell material lost after tapping, in time for the next tapping (box 1).

Flow characteristics (ease, duration, etc.) are directly involved in latex

■ Box 1

In situ latex regeneration means supplying the laticiferous tissue with assimilates produced by photosynthesis, primarily sucrose. Intracellular sucrose flow is an active transfer phenomenon, calling for biochemical energy in the laticifer membrane: the plasmalemma. Sucrose is the main molecule in the metabolism, and is involved in building the *cis*-polyisoprene carbon skeleton. It is at the origin of the biochemical energy and reduction potential necessary for synthesis, particularly of rubber. Inside the laticiferous tissue, sucrose is first catabolized by glycolysis to produce ATP (adenosine triphosphate), a source of energy, NADP(H) (reduced nicotinamide adenine dinucleotide phosphate), a physiological oxidoreducer, and acetate molecules with two carbon atoms, which initiate isoprene synthesis. This synthesis uses ATP and NADP(H) to build the basic *cis*-polyisoprene link, isopentenyl pyrophosphate (IPP). An enzyme complex (rubber transferase and rubber elongating factor) in the membrane of the rubber particles connects these links together, hence building polyisomer chains, each of which can comprise 800 to 20,000 successive units and which fill the particle.

Lecture given at the XXIIth post-graduate allergology and clinical immunology workshop, Marseille, 15th-18th June 1995.

(1) Syncytium: cell with several nuclei.

production, and flow halts once the cut ends of the latex vessels are plugged by latex coagulation, as a result of rubber particle flocculation. This phenomenon is primarily caused by coagulation factors in the luteoids, which are released when these organelles break down. During flow, the luteoids, which are particularly fragile, are subjected to very severe mechanical and osmotic constraints that tend to burst them. Luteoid serum contains high concentrations of cations, such as Mg^{++} , positively charged proteins that neutralize the negative charges of the rubber particle membranes. It also contains various hydrolases that tend to modify these membranes and severely disrupt the metabolism, and also hevein, a protein similar to lectin, which plays a major role in the agglutination mechanism (Gidrol *et al.*, 1994).

Centrifuged latex production

The latex collected can be transformed into commercial dry rubber by natural coagulation (in the field) or using acid, followed by washing, drying and compaction in the form of crumb blocks or sheets. Liquid latex can also be concentrated to manufacture dipped goods such as gloves, particularly surgical gloves. Concentration, which consists in eliminating part of the aqueous phase, can be by electro-decantation, evaporation, creaming, but mainly by centrifuging. This increases the proportion of field latex dry extract from 35 to 45% of the fresh weight to 60%. To prevent coagulation, growers immediately add a 7-8% ammonia solution (1.5% of the latex weight) to the cup, just before tapping. This dose is checked, and adjusted if necessary, when the latex is poured into tanks, to maintain its colloidal stability and prevent coagulation at all costs. The latex is rapidly transported to the factory before being checked again (pH, ammonia content); homogenized in large vats and left to decant for 5 h; any heavy particles, particularly certain insoluble alkaline salts, are deposited at the bottom of the vat.

Concentration by centrifuging makes use of the difference in density between the rubber particles ($d: 0.91$) in the aqueous solution and the other organelles ($d: \geq 1.02$). Centrifuges reach a speed of 2,000 to 3,000 g (1,000 rpm). They use bowls that slope downwards from the centre, to facilitate latex flow. The serum flows up the outer wall and out through a hole in the cover. The

fresh latex passes to the bottom of the bowl through a distributor shaft, and flows up through holes in the bowls (figure 2). Centrifuge output is some 5 t per day operating non-stop (3 x 8-hour shifts). The 60% concentrated latex is collected from the centre of the bowl and the diluted fraction, known as skim, from the edge. Skim represents around 50% of the volume of the latex poured into the centrifuge, and still contains 5 to 10% rubber, but skim treatment to recover the rubber and above all to render the skim environmentally harmless is a costly operation.

Stabilizers such as ammonia or a mixture of tetramethylthiuram disulphide/zinc oxide (TMTD/ZnO) are added to the centrifuged latex (CL). Two types of centrifuged latex are produced, covered by international standard ISO 2004. One is a low-ammonia CL (LA-TZ type), in which case the TMTD/ZnO is adjusted to 0.025% of the latex weight and ammonium laurate is added at a concentration of 0.04 to 0.05%. The other type is solely used in closed manufacturing units, is a high-ammonia CL (HA type), containing at least 0.60% ammonia. Centrifuged latex is stored in large tanks (50 to 150 m³), where it matures, increasing its mechanical stability. It has to be stored for four to five weeks before it can be used with no problems.

Glove manufacture

Before the centrifuged latex is used in the dipping bath, antioxidants and vulcanization accelerators are added.

Although every company has its own manufacturing procedure and tricks of the trade, the successive operations remain the same.

The china glove forms are mounted on an endless chain conveyor. The first stage is cleaning the forms, with automatic rotary brushes, to remove any traces of latex left over from the previous cycle (figure 3).

The forms are then dipped into a corn starch solution (to facilitate glove removal from the forms) and then into emulsions that will coagulate the latex on contact.

The third stage is one to three minutes in a drying oven, to dry the above products.

The forms are then dipped into the centrifuged latex bath until a uniform film is deposited. The operation is repeated until the desired final thickness is achieved (0.1 mm per dipping).

The gloves are then dried again, until the coagulant applied to the forms solidifies the latex.

In the next stage, ball bearings and small rotary brushes shape the cuffs and roll the edges.

The forms are then washed in hot water to remove any surplus salts and other additives.

The gloves are then vulcanized, spending twenty minutes or so in an oven at 100 °C.

Starch is then applied to the vulcanized gloves to make them easy for the user to remove.

The gloves are removed from the forms.

Their airtightness is checked by inflating them.

The gloves are then machine-folded with the thumb facing outwards, before being packaged.

Conclusions

The medical gloves industry has grown substantially since the discovery of AIDS⁽²⁾. Eight and a half thousand million pairs of examination gloves and 258 million pairs of surgical gloves were sold in 1993. Natural latex was used in 84% of the former and 99% of the latter (White, 1994). However, Hevea latex can cause type I allergic reactions, since all of its component fractions contain proteins, even the rubber particle membrane envelope, and each fraction is a potential allergen (Muguerza *et al.*, 1995). Nevertheless, double centrifuging reduces the protein content, and other solutions (enzymatic deproteinization, chlorination, etc.) are being looked at to minimize the problem. Even so, natural rubber has qualities that place it way ahead of vinyl chloride or nitrile synthetic rubbers for surgical gloves (Morris, 1995); synthetic rubbers also have disadvantages and cannot match the qualities of natural rubber. The comfort offered by natural rubber (incomparable degree of «feel» between the surgeon's hand and operating instruments) due to its very high elasticity modulus and its particular and molecular structure, its tear strength and ageing resistance and its water and airtightness mean that it is still essential in this specific manufacturing sphere, but also in many other sectors. ■

Vulcanization is the linking of polymer chains using agents to promote the formation of chemical bonds, for example of the carbon-sulphur-carbon type. It gives rubber all of its technological characteristics (elasticity, various types of strength, etc.).

(2) AIDS: Acquired Immunodeficiency Syndrome.

El sector del látex natural concentrado: desde la célula laticífera hasta el guante del cirujano

Jacob J.L., Prévôt J.C., Sainte Beuve J., Bonfils F., de Livonnière H.

CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1, Francia

Para algunas fabricaciones de la industria moderna, el hule natural es un material aún ineludible (de Livonnière, 1993). Para los neumáticos de vehículo pesado, pero también para los productos de uso médico tales como los guantes de examen y de cirujano, sus propiedades tecnológicas excepcionales explican que se emplee más bien que los polímeros de síntesis. Si la fabricación de los neumáticos emplea hule previamente secado cuando su preparación, la de los guantes se hace por inmersión en látex natural (líquido) logrado mediante centrifugación. Inclusive si muchas otras plantas como *Taraxacum k.*, *Landolphia o.*, *Parthenium a.*, etc. sintetizan poli (*cis*-1,4-isopreno), el hule natural proviene hoy día únicamente de la explotación del *Hevea brasiliensis*. Este árbol, de la familia de los Euforbiáceos, se explotó de manera silvestre hasta el fin del siglo XIX^o en Amazonia, período a partir del cual se crearon plantaciones, esencialmente en Asia, donde los ingleses introdujeron algunas semillas (Serier, 1993).

Con 5,4 millones de t/año, la producción total de hule natural alcanza el 38 % del mercado mundial de los elastómeros. La mayor parte (el 91 %) proviene de la Asia tropical. Consumo y producción están en equilibrio. El ocho por cien de esta producción se comercializa en forma de látex centrifugado utilizado para la fabricación de objetos por inmersión: guantes, catéteres, balones, preservativos, hilos, etc. (Daviron, 1994).

El látex de *Hevea brasiliensis*: un citoplasma celular

El *Hevea brasiliensis* elabora su látex en el tejido laticífero localizado en el floema de toda la planta y, especialmente, en el floema secundario del tronco (corteza tierna) (Jacob *et al.*, 1995). Se estudió y describió detalladamente este sistema celular (d'Auzac *et al.*, 1989). El cámbium, zona de crecimiento en grueso del árbol, diferen-

cia de una forma rítmica una capa monocelular que, muy rápidamente, se transforma en un forro o envoltura laticífera. Dentro de la corteza tierna se encuentra por lo tanto una superposición de envolturas laticíferas. Están separadas unas de otras por células parenquimatosas en las cuales se sitúa, en paralelo, el sistema de circulación de la savia elaborada: los tubos acribillados. Estos últimos están implicados en la alimentación de asimilados fotosintéticos de todos los tejidos. Con una orientación transversal, los rayos vasculares están constituidos de células alargadas que pasan entre los laticíferos y a través del cámbium para poner en relación, por vía apoplástica, los vasos de la madera que transporta la savia bruta, y las células de la corteza que pueden, debido a eso, estar alimentadas en agua y en elementos minerales (figura 1).

A partir de su diferenciación, las paredes de células vecinas de una misma envoltura laticífera van a pulirse. Este mecanismo de anastomosis va a constituir rápidamente un sistema para-circulatorio donde el conjunto de las células de una misma envoltura representan un verdadero sincicio⁽¹⁾. Hay que hacer hincapié en que no existe ninguna relación de este tipo con los tejidos vecinos o entre dos envolturas laticíferas sucesivas.

El examen citológico de los laticíferos muestra que contienen todos los organitos

de una célula: núcleo, mitocondrias, dictiosomas, cuerpo de Golgi, reticulum endoplásmico, sistema ribosómico, y más específicamente cromoplastas (las partículas de Frey-Wyssling), una organización vacuolisosomal (los lutoides) e innumerables partículas de hule.

Las partículas de Frey-Wyssling son capaces de sintetizar carotenoides; pueden participar en la coagulación del látex que interrumpe la pica, no obstante, aún no se conoce bien su papel fisiológico.

Los lutoides fueron objeto de numerosos estudios. Se evidenciaron claramente sus funciones en la homeostasia de los laticíferos, así como en la coagulación del látex (Chrestin, 1985). Tienen mayor importancia en el funcionamiento del tejido laticífero siendo un compartimento esencial del mismo (del 20 al 30 % en volumen del látex).

Las partículas de hule, por último, representan como promedio el 40 % del peso fresco y más del 90 % del peso seco del látex. De 50 Å a 3 µm (0,1-0,2 µm como promedio), están constituidas por una membrana muy compleja, de naturaleza fosfo-lipo-glico-protéica, que envuelve las largas cadenas de poli (*cis*-1,4-isopreno) cuyo peso molecular medio puede exceder 1.500 kilodaltones (kDa) y cuya estructura estereoquímica es extremadamente regular (más del 99 % de forma *cis*). La carga electronegativa de esta membrana explica la

■ Encuadrado 1

La regeneración del látex *in situ* implica la alimentación de los vasos laticíferos en asimilados producidos por la fotosíntesis, esencialmente la sacarosa. El influjo intracelular de la sacarosa es un fenómeno de transferencia activa, que necesita energía bioquímica al nivel de la membrana de los vasos laticíferos: el plasmalema. La sacarosa es la molécula principal del metabolismo. Participa en la construcción del esqueleto carbonado del *cis*-poliisopreno, está al origen de la producción de energía bioquímica y del poder reductor necesarios a las síntesis y a la del hule especialmente. Dentro de los vasos laticíferos, en un primer tiempo, la sacarosa está catabolizada por la glicólisis para dar ATP (adenosina trifosfato) fuente de energía, del NAD(P)H (nicotinamida adenina dinucleótida (fosfato) reducida) oxidoreductor fisiológico y moléculas de acetato de dos carbonos, iniciadoras de la síntesis isoprenica. Esta síntesis llega a su fin, al utilizar el ATP y el NAD(P)H, a la elaboración del anillo básico del *cis*-poliisopreno, el pirofosfato de isopentenil (IPP). Un complejo enzimático (*rubber transferase* y *rubber elongating factor*), localizado en la membrana de las partículas de hule, encadena estos anillos unos con otros construyendo así las cadenas poliméricas de la cual cada una puede ser compuesta de 800 a 20 000 unidades sucesivas y que rellenan el interior de la partícula.

Conferencia realizada cuando los XXII^{os} días de enseñanza postuniversitaria de alergología clínica, Marsella, del 15 al 18 de junio de 1995.

(1) Sincicio: célula que incluye numerosos núcleos.

estabilidad de la suspensión coloidal que es el látex de *Hevea brasiliensis*. También es una protección contra los mecanismos de oxidación capaces de estropear las cadenas de polímeros al dividir sus dobles enlaces. Regularidad estructural, largo molecular muy alto, resistencia a la degradación son tantos motivos que dan al hule natural sus características tecnológicas excepcionales (Na-Ranong *et al.*, 1995).

La pica del *Hevea brasiliensis*: flujo y regeneración del látex

Existe dentro del floema una presión de alta turgescencia de 10 a 15 bars (Buttery y Boatman, 1966). Cuando la pica, al seccionar la corteza, los sistemas paracirculatorios que son los laticíferos van a expulsar su contenido: el látex. Este último es por lo tanto asimilable a un citoplasma *stricto sensu*. Sin embargo, los núcleos y las mitocondrias, debido a su ubicación parietal, se quedarán *in situ* y no se encontrarán en el látex cosechado (Dickenson, 1964). Este fenómeno tiene gran importancia fisiológica puesto que permite la regeneración del material celular perdido a continuación de una pica, antes de la siguiente pica (encuadrado 1).

El flujo, cuyas características (facilidad, duración...) están directamente implicadas en la producción del látex, se interrumpen cuando las extremidades cortadas de los tubos laticíferos se colmatan mediante coagulación del látex. Esta proviene de la floculación de las partículas de hule. Este fenómeno se debe esencialmente a los factores de coagulación, localizados en los lutoides que se liberan cuando la degradación de estos organitos. En efecto, durante el flujo, los lutoides, partículas frágiles, están sometidas a muy fuertes limitaciones mecánicas y osmóticas que van a intentar romperlos. Ahora bien, el serum lutoídico contiene cationes en concentraciones altas como el Mg^{++} ; proteínas cargadas positivamente que van a neutralizar las cargas electronegativas de las membranas de las partículas de hule. También contiene varias hidrolasas, pero también de la heveína, proteína asimilable a una lectina que desempeña un papel mayor en el mecanismo de aglutinación (Gidrol *et al.*, 1994).

La producción de látex centrifugado

El látex cosechado puede ser transformado en hule seco mercantil después de coagulación natural (en campo) o mediante ácido, seguido de un lavado, de un secado y de la

compactación en forma de hojas o de bloques de granulados. A la par de quedarse líquido, este látex puede también ser concentrado, con miras a fabricar productos manufacturados por inmersión como los guantes y especialmente los guantes de cirujano. La concentración que consiste en quitar una parte de la fase acuosa puede hacerse mediante electrodecantación, evaporación, desnate, pero se utiliza sobre todo la centrifugación. El extracto seco del látex de campos, del orden del 35 al 45 % del peso fresco, asciende al 60 %. Para evitar la coagulación mencionada previamente, el productor toma la precaución, en la misma plantación, de añadir amoníaco a razón del 1,5 % en peso de una solución al 7-8 %, directamente en la taza de cosecha, justo antes de la pica. Se controla esta dosis, y luego se ajusta en caso de necesidad en el momento de la recolección en las cisternas, para mantener la estabilidad coloidal y evitar imperativamente cualquier gelificación completa del látex. Transportado rápidamente a la fábrica, el látex se controla nuevamente allí (pH, contenido de amoníaco), homogeneizado en grandes tanques, y luego se deja decantar 5 h; los elementos pesados y especialmente ciertos sales insolubles a pH alcalinos se depositan en el fondo de las cubetas.

La concentración por centrifugación utiliza la diferencia de densidad entre las partículas de hule ($d : 0,91$) de la solución acuosa y de los otros organitos ($d : \geq 1,02$). Las centrifugas alcanzan una aceleración de 2 000 a 3 000 g (1 000 vueltas min^{-1}). Utilizan tazones dispuestos hacia abajo a partir del centro para facilitar el flujo del látex. El suero vuelve a subir a lo largo de la pared exterior para escaparse por un orificio previsto para esto en la tapadera. Se trae el látex fresco hacia la parte baja del aparato por un eje hueco; este se alza mediante huecos abiertos en los tazones (figura 2). La producción de una centrifuga es del orden de 5 t por día cuando las plantillas trabajan 24 h/24 (3 x 8 h). El látex concentrado al 60 % se recupera en el centro de los tazones y la fracción disuelta, llamada *skim*, en su circunferencia. El *skim* representa aproximadamente el 50 % del volumen del látex introducido y contiene aún del 5 al 10 % de hule. El tratamiento de este *skim* para recuperar el hule, y más que nada eliminar esta fracción contaminante para el medio ambiente, resulta ser una operación costosa.

Se le traen aditivos estabilizantes a este látex centrifugado (LC) como amoníaco o una mezcla de disulfuro de tetrametil tiu-

rame/óxido de zinc (DTMT/ZnO). Se producen dos tipos de látex centrifugados, cuyas características se especifican mediante la norma internacional ISO 2004. El primero es un LC de bajo contenido de amoníaco (tipo LA-TZ), en este caso el DTMT/ZnO se ajusta al 0,025 % en peso y se añade laurato de amonio a una concentración del 0,04 % al 0,05 %. El segundo, utilizado únicamente en recintos de fabricación cerrados, es un LC de alto contenido de amoníaco (tipo HA); contiene, como mínimo, el 0,60 %. El látex centrifugado se almacena en grandes cisternas (50 a 150 m^3). La maduración que experimenta allí incrementa su estabilidad mecánica. Referente a eso, es preciso contar cuatro a cinco semanas de almacenamiento para que pueda utilizarse sin ningún problema.

La fabricación de guantes

Antes de utilizarse como baño de inmersión, cierto número de productos antioxidantes y aceleradores de vulcanización se agregan al látex centrifugado.

A pesar de que cada industrial tenga su propio procedimiento de fabricación, y sus habilidades manuales, la sucesión de las operaciones sigue siendo la misma.

Las formas de porcelana de los guantes están sostenidas por una cadena continua. La primera etapa consiste en una limpieza de estas formas mediante cepillados rotativos automáticos con el fin de eliminar los últimos pedazos provenientes del ciclo anterior (figura 3).

Cuando la segunda fase, en primer lugar se inmergen las formas en una emulsión de almidón de maíz (cuya capa depositada facilitará la acción de quitar los guantes de su soporte), y luego en emulsiones de productos que coagularán el látex a su contacto.

La tercera fase corresponde a un paso, de uno a tres minutos, de las formas en la estufa, para secar los productos aplicados previamente.

Las formas así preparadas se inmergen luego en el baño de látex centrifugado para que una película de grueso uniforme se deposite allí. Se repite esta operación hasta

■ Encuadrado 2

La vulcanización es la retificación de las cadenas del polímero entre ellas mediante agentes que permiten la edificación de puentes químicos, de tipo carbono-azufre-carbono por ejemplo. Le otorgan al hule todas sus características tecnológicas (elasticidad, varias resistencias...).

lograr el grueso final deseado (0,1 mm por inmersión).

Un paso por la estufa a temperatura media permite, merced al coagulante aplicado en las formas, solidificar el látex.

Mediante bolas y pequeños cepillos rotativos, la siguiente fase forma los mangos y enrolla los bordes.

Luego las formas pasan en un baño de agua caliente para quitarles las sales y los demás aditivos en exceso.

Después tiene lugar la vulcanización realizada cuando un paso de unos veinte minutos en la estufa a 100 °C.

Luego se aplica almidón en los guantes vulcanizados para permitir al utilizador quitárselos con facilidad.

A continuación sucede la fase de desmolde de los guantes.

La estanquidad se controla cuando la siguiente etapa mediante inchazón.

Sigue el plegado; se realiza con el pulgar colocado al exterior.

La puesta en cartera se realiza en la máquina.

La última etapa corresponde a la puesta en bolsillito.

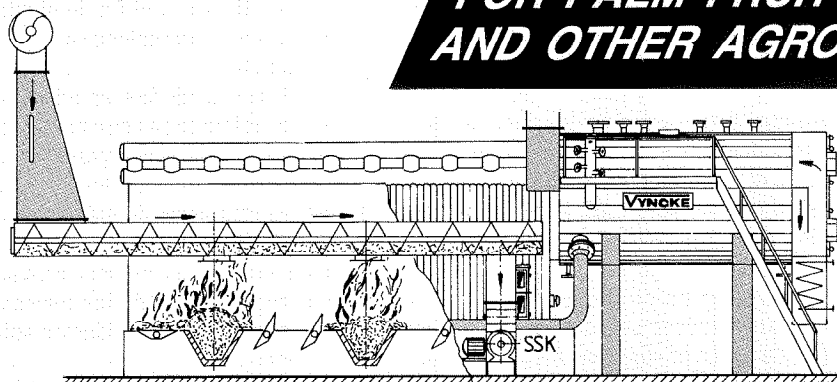
Conclusiones

La industria de los guantes médicos ha tomado mucha importancia especialmente desde la aparición del Sida⁽²⁾. En 1993, se vendieron ocho millones y medio de pares de guantes de examen y 258 millones de pares de guantes de cirujano. El látex natural fue utilizado en el 84 % de la fabricación de los primeros y el 99 % de la de los segundos (White, 1994). Sin embargo, el látex de hevea es capaz de engendrar reacciones alérgicas de tipo I. En efecto, todas las fracciones que lo constituyen contienen proteínas, inclusive el sobre membranar de las partículas de hule, y cada una de estas fracciones tiene una potencialidad alérgica (Muguerza *et al.*, 1995). No obstante, una doble centrifugación lleva a reducir este contenido de proteínas, y de otras solu-

ciones (deproteinización enzimática, clorinación...) se examinan para disminuir la importancia de este problema. Lo cual quiere decir que las calidades del hule natural le dan, en el caso de los guantes de cirujano, una ventaja que lo colocan siempre mucho delante de los hules de síntesis en base de cloruro de vinil o de nitril (Morris, 1995). Estos últimos tienen también inconvenientes y no tienen las calidades del hule natural. Las propiedades de confort (calidad de contacto inigualable entre la mano y la herramienta operatoria) debidas a su modulo de elasticidad muy alto y a su estructura particular y molecular, su resistencia al desgarro y a los agentes de envejecimiento, su gran impermeabilidad, son tantas propiedades que hacen que sea un material siempre indispensable en este sector de fabricación específica, pero también en muchos otros sectores. ■

(2) SIDA: Síndrome immuno-deficitario adquirido.

VYNCKE BOILERS: SPECIALLY DESIGNED FOR PALM FRUIT-WASTE AND OTHER AGRO-WASTE



capacities
0.5 - 35 tons/h

- Combined water tube-fire tube boiler: sturdy, reliable design offering easy access and maintenance.
- Underfeed stoker: stable and complete combustion.
- Ash removal by dumping grate.
- Preassembled in our workshops: simple erection on site.

Over
1,000 references
in solid fuel
combustion.

QUALITY SINCE 1912

VYNCKE®

vyncke nv
gentssteenweg 224
b-8530 harelbeke - belgium
tel (32.56) 71 82 31
fax (32.56) 70 41 60